

公開特許公報

昭52-134658

⑤Int. Cl ²	識別記号	⑥日本分類	序内整理番号	⑩公開 昭和52年(1977)11月11日
C 08 L 25/08		25(1) C 318.3	7144-48	
C 08 F 2/24		25(1) A 121	6358-48	発明の数 2
C 08 F 212/08		26(3) C 311	7342-45	審査請求 未請求
C 08 J 3/00		26(3) C 162.2	7455-45	
C 08 L 51/00 //		26(3) A 151	7342-45	(全 5 頁)
(C 08 F 212/08				
C 08 F 222/02)				

⑬高分子水性組成物及びその製造法

⑭特 願 昭51-51317

⑮出 願 昭51(1976)5月7日

⑯發明者 山田秀人
明石市朝霧町2-3-14

⑰發明者 杉山巖

神戸市北区ひよどり台3-2-7-103

⑱出願人 星光化学工業株式会社
明石市立石1-1-1

⑲代理 人 吉井典

明細書

発明の名称 高分子水性組成物及びその製造法

特許請求の範囲

1. (a) マレイン酸モノ-(ポリオキシエチレンアルキルエーテル)エステル又はマレイン酸モノ-(ポリオキシエチレンアルキルフエニルエーテル)エステルのアンモニウム塩、アミン塩又はアルカリ金属塩と、(b) ステレンを主成分とするビニル単量体の重合物と、(c) 前記の(a)とステレンとのグラフト重合物と、(d) 水性媒体とからなる高分子水性組成物。

2. マレイン酸モノ-(ポリオキシエチレンアルキルエーテル)エステル又はマレイン酸モノ-(ポリオキシエチレンアルキルフエニルエーテル)エステルのアンモニウム塩、アミン塩又はアルカリ金属塩を主成分とする乳化剤を用い、水性媒体中でステレンを主成分とするビニル単量体をラジカル乳化重合して成る高分子水性組成物の製

造法。

発明の詳細な説明

本発明は特に水性印刷インキ、水性クリヤーコーティング剤の用途に適した高分子水性組成物に関する。

最近、印刷インキ、クリヤーコーティング剤の分野では、公害問題に因縁して従来の溶剤タイプから水性タイプへの転換に努力が払われている。水性タイプのうち水溶液型のものは、高速印刷における機械的安定性、アルコール稀釈性にすぐれているが、乾燥性(耐プロッキング性)、耐水性が不良である。一方、エマルジョン型のものは乾燥性、耐水性はすぐれているけれども、機械的安定性、アルコール稀釈性が不良である。結局従来は当該分野で水性タイプとして充分満足し得るものには無かつたのである。ここで、アルコール稀釈性について説明すると、当該分野においてアルコール稀釈性が必要である理由は、アルコール添加に

より乾燥性が増すと共に造膜性が向上し、光沢、転移性も良好になつて、所謂「泳ぎ」現象を防止することができるからに外ならない。従つて、当該分野においてはアルコール添加により、これら諸効果をあげることが技術的常套手段とされている。しかして一般にエマルジョンはアルコール添加に対し極めて不安定で、凝固、ゲル化若しくは増粘を来たす等アルコール耐性を欠くのが普通である。本発明は水性印刷インキ、水性クリヤーコーティング剤等の用途に用いて充分満足し得る高分子水性組成物を提供せんとするものである。

すなわち、本発明者は上記の点に鑑み観察研究の結果、マレイン酸モノ-（ポリオキシエチレンアルキルエーテル）エステルまたはマレイン酸モノ-（ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル）エステルのアンモニウム塩、アミン塩、又はアルカリ金属塩を主成分とする乳化剤を用い、水性媒体中で、ステレンを主成分とするビニル単量体をラ

ジカル乳化重合して成る高分子水性組成物が本発明の目的を極めて良く満足せしめるものであることを確認した。上記乳化剤は、ノニオン性乳化剤として種々の商品名で市販、汎用されているポリオキシエチレンアルキルエーテル又はポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルと、無水マレイン酸との等モル反応により得られるマレイン酸半エステルを、アンモニア、アミン類、苛性アルカリ等で中和することにより簡単に得られるものである。その構造から容易に類推できるようすぐれた乳化力を有することは勿論であるが、不飽和二重結合、特にマレイン酸構造単位を有することが特徴である。このマレイン酸構造単位はステレンとの共重合性が顕著であり、ラジカル乳化重合に際してステレンは容易に乳化剤にグラフト重合する。

つまり、本発明の高分子水性組成物は、(a)マレイン酸モノ-（ポリオキシエチレンアルキルエー

テル）エステル又はマレイン酸モノ-（ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル）エステルのアンモニウム塩、アミン塩又はアルカリ金属塩と、(b)ステレンを主成分とするビニル単量体の重合物と、(c)前記の(a)とステレンとのグラフト重合物と、(d)水性媒体とからなるものであつて、どの組成物は、上記したグラフト重合物を含有するが故に、通常の乳化重合物とは異つて、水溶液とエマルジョンの中間的性質を示し、その安定性は水溶液に匹敵するのである。さらに、アルコールはステレン系ポリマーに対して黄容媒であるから、本発明の組成物はアルコール添加に対し安定で、すぐれたアルコール耐性を發揮するに至るものと考えられる。ステレンを使用せずに他のビニルモノマーのみを使用した場合は、充分なアルコール耐性が得られない。又ポリスチレン系エマルジョンは一般に乾燥性、耐水性が特に良好なものである。

このような諸性質が合理的に組合わされる結果本発明の高分子組成物は、機械的安定性、アルコール耐性、乾燥性、耐水性等の諸性質が優れたものとなり、水性インキ、水性クリヤーコーティング剤等の用途に使用して満足すべき結果が得られるものと推察し得るのである。なお乳化重合は公知の通常の乳化重合技術に従つて行えればよい。

本発明において乳化剤は、前記乳化剤の外に他のノニオン性、アニオン性又はノニオン・アニオン両性の乳化剤を併用することは差支えがない。又、ビニルモノマーとしてステレンの外、これと共に重合性を有する他のビニルモノマーを併用することも差支えはない。しかしながら、乳化剤の主成分として必ずマレイン酸モノ-（ポリオキシエチレンアルキルエーテル）エステル又はマレイン酸モノ-（ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル）エステルのアンモニウム塩、アミン塩あるいはアルカリ金属塩を使用すること、ビニル

特開昭52-134658(3)

ロ) ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル
(エチレンオキサイド付加モル数 28) 分子量 1452

ハ) ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル
(エチレンオキサイド付加モル数 12) 分子量 748

上記イ) ロ) ハ) のノニオン系界面活性剤のそれを、無水マレイン酸と参考例1の如く等モル反応せしめ、本発明に使用する3種の乳化剤を得た。それぞれの酸価は次の通りであつた。

使用ノニオン系 界面活性剤	酸 価	(半エステル理論酸価)
1)	74.5	73.6
ロ)	37.1	36.2
ハ)	67.0	66.3

モノマー主成分として必ずステレンを使用すること、この両者の組合せを必須の要件として、本発明の高分子組成物は、はじめて本発明の目的を満足せしめることができるのであつて、この点は本発明者によつてはじめて明らかとされた処である。

以下具体例を示すが、それらは本発明の範囲を制限するものではない。

参考例1 (本発明の乳化剤の製造法)

ポリオキシエチレンオレイルエーテル(エチレンオキサイド付加モル数14)176.8g(0.2モル)、無水マレイン酸19.6g(0.2モル)を500ml、四つロフラスコに仕込み、95°Cで2時間反応する。反応物は酸価58.2(半エステル理論酸価57.1)を有する褐色透明な粘稠液で実施例1ある。

参考例2 (本発明の乳化剤の製造)

1) ポリオキシエチレンオレイルエーテル
(エチレンオキサイド付加モル数 9.) 分子量 664

計、窒素ガス導入管を奥えた500ml四つロフラスコに仕込み、溶解する。少量の10%アンモニア水を添加し、pH 6.5に調整する。ステレン70gを加え、窒素ガスを導入し、乳化させる。過硫酸アンモニウム0.1gを含む水溶液3gを加え、次いで重亜硫酸ソーダ0.1gを含む水溶液3gを加える。その後60~70°Cで8時間重合する。途中触媒添加4時間後、過硫酸アンモニウム0.1gを含む水溶液3gを追加する。不揮発分40.8%、外観上粒子径の非常に小さい安定なエマルジョン組成物(1)187gを得た。

実施例2

実施例1のステレン70gに代え、ステレン56g、^{177.11g(46.14g)}エチレンオキサイド付加モル数14gを用いて同様に操作し、不揮発分41.0%、外観上粒子径の非常に小さい安定なエマルジョン組成物(2)187gを得た。

比較例1

実施例1に於ける乳化剤に代え、ポリオキシ

エチレンオレイルエーテル(エチレンオキサイド付加モル数14)63gと無水マレイン酸0.7gを用い同様に操作したところ多量の凝聚物を生じ、安定なエマルジョンは得られなかつた。

実施例3

実施例1に於ける乳化剤に代え、参考例2-ハ)のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(エチレンオキサイド付加モル数12)と無水マレイン酸との等モル反応物7gを用いて実施例1と同様に操作し、不揮発分41.0%、外観上粒子径の非常に小さい安定なエマルジョン組成物(3)187gを得た。

実施例4

実施例1に於ける乳化剤に代え、参考例2-イ)のポリオキシエチレンオレイルエーテル(エチレンオキサイド付加モル数9)と無水マレイン酸との等モル反応物7gを用いて他は実施例1と同様に操作し不揮発分40.0%、外観良好、

安定なエマルジョン組成物(4) 188 gを得た。

実施例 5

実施例 1 に於ける乳化剤に代え、参考例 2～(2) のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(エチレンオキサイド付加モル数 2.8)と無水マレイン酸との等モル反応物 7 g を用いて他は実施例 1 と同様に操作し、不揮発分 41.0%、外觀上粒子径の小さい安定なエマルジョン組成物(5) 187 gを得た。

試験例

上記実施例 1～5 の組成物及び下記対照例(1)～(3)の組成物につき試験を行つた。

対照例(1) ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸塩系乳化剤 7 g を用いて実施例 1 と同様に調製したステレン系エマルジョン組成物。

対照例(2) ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系乳化剤 3.5 g 及び

ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸塩系乳化剤 3.5 g を併用して実施例 1 と同様に調製したステレン系エマルジョン組成物。

対照例(3) 市販ステレンマレイン酸系樹脂(星光化学工業製ハイロスマ-1227)をアンモニア水で溶解した水性ワニス(樹脂分 25%、pH 9.2)。

1) 組成物の機械的安定性、アルコール稀釈性の試験

・機械的安定性試験

組成物 100 g を 200 ml 広口瓶に採り、スクリュー型攪拌機により常温で 2000 r.p.m. で 5 分間処理し、析出物の発生を観察する。

評価 ○: なし △: 少ない ×: 多い

アルコール稀釈性試験

組成物 10 g をビーカーに採り、イソプロ

ビルアルコールを加え、析出物を生じる迄のアルコール添加量(多対組成物重量)

評価 ◎: 20 以上 ○: 10～20 △: 5～10
×: 5 未満

結果

機械的安定性 アルコール稀釈性

実施例 1 の組成物(1)	○	◎
実施例 2 の組成物(2)	○	○
実施例 3 の組成物(3)	○	◎
実施例 4 の組成物(4)	○	◎
実施例 5 の組成物(5)	○	○
対照例(1) の組成物	×	×
対照例(2) の組成物	△	×
対照例(3) の組成物	○	◎

2) 組成物のインキ適性試験

・ベースインキの調製

対照例(3) の水性ワニス 176 g、顔料(シアニンブルー) 24 g をインキ練合試験機(三

井製作所製アトライター)により 200 r.p.m. で 1 時間練合する。

インキ適性試験

上記ベースインキ 10 部、供試組成物 10 部、及びイソプロビルアルコール 2 部を混合し、バーコーター 80 g によりジユートライナーに展色する。その時の付着性、乾燥性及び乾燥塗膜の耐水性について試験する。付着性(転移性)は“泳ぎ”的有無により乾燥性は指触により耐水性は浸ガーセにより軽く摩擦することにより評価する。

評価 ○: 良好 △: 普通 ×: 不良

結果

	付着性	乾燥性	耐水性
実施例 1 の組成物(1)	○	○	○
実施例 2 の組成物(2)	○	○	○
実施例 3 の組成物(3)	○	○	○
実施例 4 の組成物(4)	○	○	○

実施例5の組成物(5)	○	○	○
比較例1の組成物	×	△	○
比較例2の組成物	△	△	○
比較例3の組成物	○	×	△

* イソプロピルアルコール添加により凝析物を生じるためアルコールの添加を省略した。

特開 昭52-134659(5)
手 続 補 正 書 (自発)

昭和 51 年 6 月 9 日

特許庁長官殿
(特許庁審査官 殿)

1. 事 件 の 表 示

昭和 51 年 特 許 願 第 51317 号

星光化学工業株式会社

代理人 吉 井 典

2. 発 明 の 名 称

高分子水性組成物及びその製造法

3. 補 正 を す る 者 特許出願人

兵庫県明石市立石 1-1-1

星光化学工業株式会社

代表者 能仲文夫

4. 代 理 人

兵庫県明石市立石 1-1-1(〒673)

星光化学工業株式会社内

吉 井 典

5. 補正命令の日付

昭和 51 年 6 月 9 日

2行削除

6. 補 正 の 対 象

明細書中「発明の詳細を説明」の欄

7. 補 正 の 内 容

- (1) 明細書第 12 頁第 7 行の「ハイロスマー」を「ハイロス X-」と訂正する。
- (2) 同第 15 頁第 2 ~ 4 行の「比較例」を「対照例」とそれぞれ訂正する。